

生漆の硬化におよぼすアミノ酸類の影響<sup>1),2)</sup>

蛭川 彰・畑 篤

(平成2年11月1日受理)

## 要 旨

生漆の硬化におよぼすアミノ酸の添加効果を温度25℃、相対湿度75%の漆乾燥機中でおこなった。アミノ酸は生漆に可溶な7種とグリシルグリシン、ゼラチン、また、比較のために効果があるとされている酢酸アンモニウムも用いた。その結果、グリシンやグリシルグリシンが硬化反応を促進する結果が得られた。

## キーワード

生漆, ウルシオール, アミノ酸, 硬化反応

## 1 緒 言

生漆は温度15～25℃では相対湿度75～85%で乾燥するが、乾燥には長い時間が必要で、指触乾燥でも8時間位が必要である。したがって、作業能率の向上を図るため、これまでも乾燥時間を短かくする有機・無機材料を含めた種々の乾燥剤が開発されてきた<sup>3)</sup>。本研究では膠や卵白、豆腐などのタンパク質材料が漆と相溶性がよく、絞漆として変塗などに利用されている事に着目し、アミノ酸類を生漆に添加した場合の硬化におよぼす影響を検討した。

## 2 実 験

## 2.1 試料

生漆は中国産(高岡市, 大場商店)を使用した。グリシン(Gly),  $\alpha$ -アラニン( $\alpha$ -Ala),  $\beta$ -アラニン( $\beta$ -Ala), システイン(CySH), プロリン(Pro), グルタミン(Gln), アルギニン

(Arg), グリシルグリシン(Gly-Gly), ゼラチン(Gel), 酢酸アンモニウム(Amm)は市販品をそのまま使用した。

## 2.2 漆塗膜の作成

漆をドクターブレード(膜厚 0.1mm)を用いてガラス板上に引き、温度25℃、相対湿度75%に設定した漆乾燥機で所定時間硬化させた。硬化後、90℃の湯水に20分間浸して塗膜を剥し、風乾したものを試料として用いた。

## 2.3 塗膜のアセトン抽出

2～4 mm<sup>2</sup>の大きさに切断した漆塗膜約1 gをソックスレー抽出器を用いてアセトン100 cm<sup>3</sup>で3時間抽出した。抽出部は400nmの吸光度を測定し、分光光度法により、その重量を換算した。残留部は110℃で1時間乾燥し、さらにデシケータ中で放冷した後、重量を求めた。

## 2.4 測定装置

ゲルパーミューションクロマトグラフィー (GPC) の高速液体クロマトグラフ装置はポンプに L-6000 (日立製作所製) を, カラムに GL-A120 (日立化成工業製) を用い, 溶媒としてテトラヒドロフランを使用して測定した。核磁気共鳴装置は FT-NMR R-90H (日立製作所製) を, 赤外分光光度計は FT-IR-4300 (島津製作所製), 紫外分光光度計は UV-160 (島津製作所製) を用いた。

## 3 結果と考察

### 3.1 生漆の硬化反応

#### 3.1.1 生漆の硬化時間とアセトン抽出部の量と分子量

本実験の基準となるデータを得るため生漆の硬化反応を調べた。生漆を温度25℃, 相対湿度75%の漆乾燥機で8時間から100日まで時間を変えて硬化し, 作製した塗膜のアセトン抽出部の量および分子量と硬化時間との関係を求めた結果を図1に示した。硬化時間の経過とともにアセトン抽出量が急激に減少し, 10日位からはほとんど変化がない。また, 100日間経ってもアセトン抽出量は0にはならなかった。一方, 分子量には変わった現象が認められた。すなわち, 生漆のアセトン可溶部

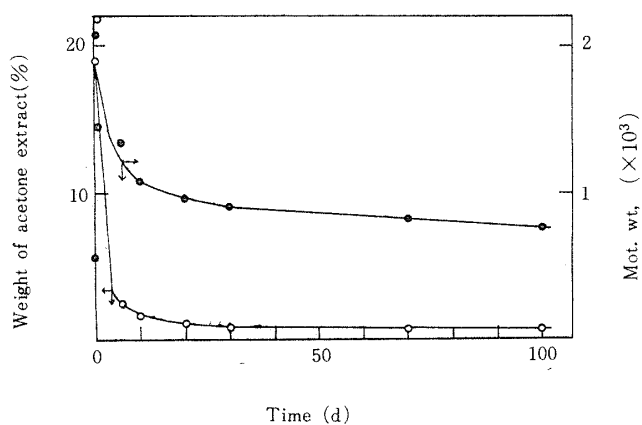


図1 生漆の硬化反応  
Curing reaction of sap of lacquer tree(kiurushi)

の分子量は約540であることから, 反応初期で高分子量物が増大し, その後, 反応時間の経過とともに減少した。反応初期で高分子量物が抽出されたのは, アセトン不溶化物となるまで充分大きな分子量に至らず, 硬化時間の経過とともに不溶化物に組み込まれるため, 順次分子量が小さくなったものと思われる。硬化反応時間が長いほうが望ましいと思われるが, 反応時間を長くするとアセトン抽出部の量が少なくなり, 塗膜の量が多く必要となるため, 3.2 項以下の実験では6日間までの

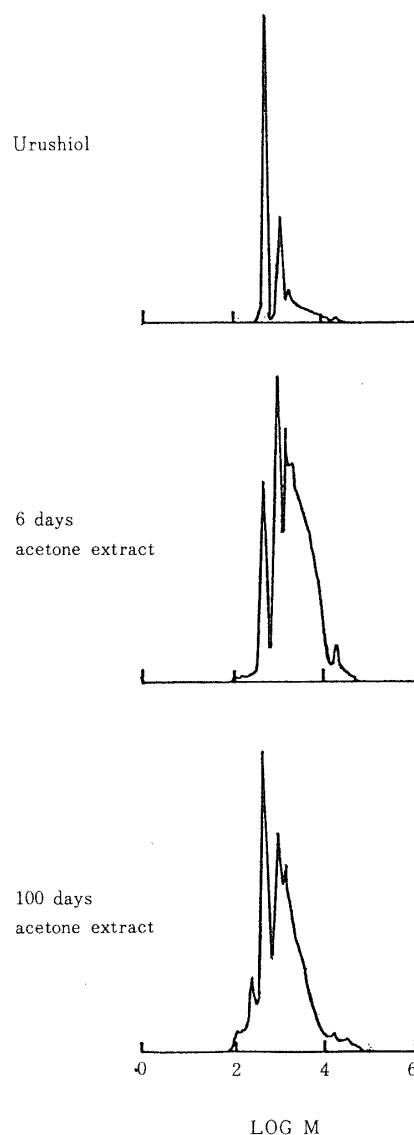


図2 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部の GPC データ  
GPC data of urushiol and acetone extracts from lacquer films

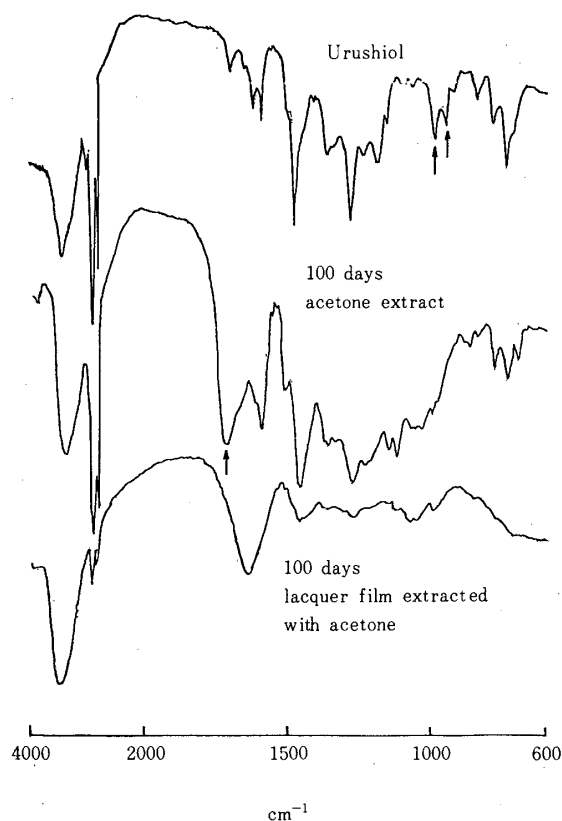


図3 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部とアセトン抽出残留部のIRスペクトル

IR spectra of urushiol, acetone extract from lacquer film extracted with acetone, and the lacquer film

データで比較した。

### 3.1.2 アセトン抽出部の GPC

図2にウルシオールおよび生漆を6日と100日間硬化した塗膜のアセトン抽出部のGPCを示した。ウルシオールには2つのシャープなピークと高分子量領域に小さなピークが存在するが、6日硬化した試料には高分子量領域のピークが増大し、さらに、100日間硬化した試料では再び高分子量領域のピークが小さくなっている。しかし、分子量分布は広がっており、ウルシオール部分のピークも、なお存在しており、漆が完全に硬化するには、さらに多くの時間が必要と思われる。

### 3.1.3 アセトン抽出部の IR スペクトル

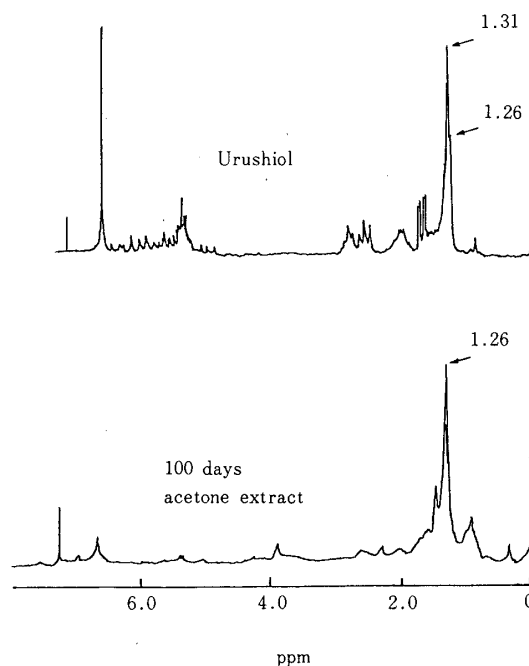


図4 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部の $^1\text{H}$  NMR スペクトル

$^1\text{H}$  NMR spectra of urushiol and acetone extract from lacquer film

図3にはウルシオールおよび100日間硬化した試料のアセトン抽出物と残留物のIRスペクトルを示す。ウルシオールに存在する950および980 $\text{cm}^{-1}$ 付近にみられる共役トリエンの吸収がアセトン抽出部には認められなくなり、1700 $\text{cm}^{-1}$ 付近にキノイドカルボニルの吸収が認められる。これはウルシオールがラッカーゼによって活性化され、キノイドカルボニル中間体となったものが抽出されたものと思われる。一方、フィルムには共役トリエンの吸収が小さく認められ、フィルム中にもウルシオールの不飽和基が完全には使用されないまま残っていることを示している。しかし、不安定中間体であるキノイドカルボニル構造の吸収は存在しない。

### 3.1.4 アセトン抽出部の $^1\text{H}$ NMR

図4にはウルシオールおよび生漆を100日間

硬化した試料の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを示す。1.26ppm にはウルシオール<sup>7)</sup>の飽和アルカン側鎖の3~14位の炭素上のプロトンの吸収が、1.31ppm にはウルシオール<sup>7)</sup>の不飽和アルカンの3~6位の炭素上のプロトンの吸収が認められる。しかし、100日間硬化したアセトン抽出部には不飽和側鎖に起因する1.31ppm の大きな吸収が消え、1.26ppm の吸収のみが残っている。この結果は硬化反応に不飽和側鎖が取り込まれやすく、飽和側鎖のウルシオールが未反応のまま、またはオリゴマーの段階で残された事を示す。

### 3.1.5 アセトン抽出部の $^{13}\text{C}$ NMR

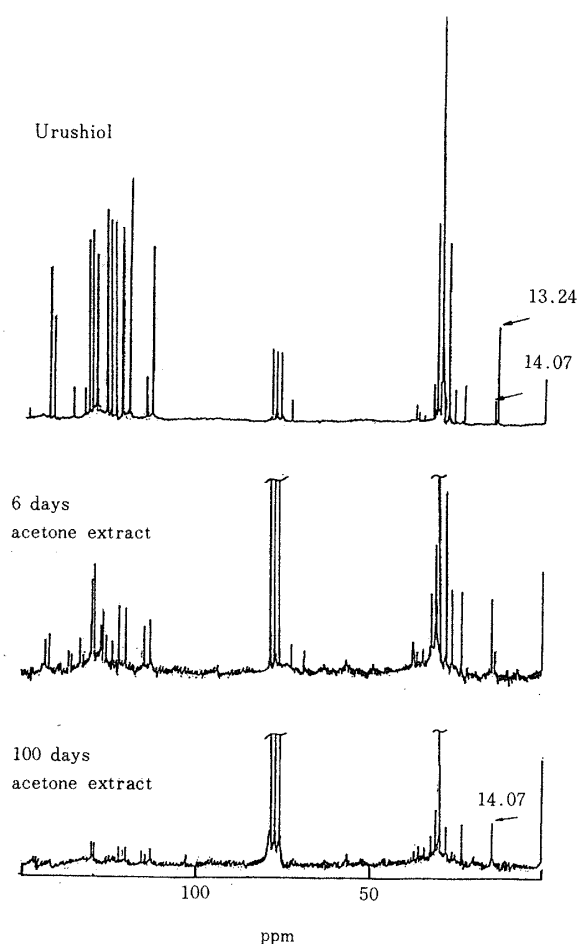


図5 ウルシオールおよび漆塗膜のアセトン抽出部の $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル  
 $^{13}\text{C}$  NMR spectra of urushiol and acetone extracts from lacquer films

図5にはウルシオール、6日間および100日間硬化したアセトン抽出部の $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。ウルシオールには13.24ppm にウルシオール側鎖のうち、シス-オレフィンの末端メチル基が、14.07ppm に飽和アルキル基の末端メチル基が認められる。一方、6日間、100日間と硬化時間が長くなるにしたがっ

表1 アミノ酸類の影響  
Effect of amino acids

	Weight of acetone extract		
	Time		
	16h	24h	6d
Kiurushi	21.8	17.1	11.7
Gly	12.3	9.5	5.9
$\alpha$ -Ala	19.3	15.0	8.6
$\beta$ -Ala	17.6	13.0	8.7
CySH	18.2	11.0	7.1
Pro	15.6	13.4	8.6
Gln	19.3	12.8	7.9
Arg	15.3	13.6	7.5
Gly-Gly	11.0	8.2	5.3
Gel	14.4	12.8	7.3
Amm	10.7	6.9	5.8

表2 アミノ酸類の影響  
Effect of amino acids

	Mol. wt. of acetone extract		
	Time		
	16h	24h	6d
Kiurushi	1460	1610	1350
Gly	1730	1260	1110
$\alpha$ -Ala	1750	1650	1210
$\beta$ -Ala	1820	1430	1280
CySH	1770	1420	1180
Pro	1840	1530	1240
Gln	1730	1520	1220
Arg	1810	1810	1320
Gly-Gly	1730	1260	1110
Gel	1760	1660	1350
Amm	1940	1500	1300

て、この二つの吸収強度が逆転し、100日間では14.07ppm 一本のみとなっている。この結果もまた、3.1.4項の結果と同じく、飽和側鎖のウルシオールは硬化反応に加わらず残された事をうらずけている。

以上の結果から、アセトン抽出部の量または分子量の大きさを硬化反応の目安として使用出来ると考え、以下の実験を行った。

### 3.2 アミノ酸類の添加効果

#### 3.2.1 アミノ酸の種類の影響

生漆へアミノ酸を1%添加し、硬化時間を16時間、24時間、6日間と変えて行った結果を表1および2に示した。表1にはアセトン抽出部の量の結果を、表2には分子量の結果を示した。16時間、24時間、6日間と硬化時間を経るにしたがって、アセトン抽出部の量が減少しているのが認められる。6日間経た試料では、生漆の11.7%と比較すると、すべてのアミノ酸はそれ以下の値となっている。また、Gly-Gly, Gel も共に小さい値となり添加効果が認められた。しかし、Ammと比較するとAmmより小さい値を示したアミノ酸はGlyとGly-Glyのみであった。表2の分子量の結果も以上の結果を支持する結果となった。すなわち、6日間経た試料では生漆で分子量1350、Ammで1300であり、Gelの1350、Argの1320を除いて、いずれのアミノ酸も分子量が小さくなり、なかでもGly, Gly-Glyともに

1110と小さい値を示し、その効果が大きいことを示した。

#### 3.2.2 $\beta$ -Ala の濃度の影響

生漆に比較的よく溶ける $\beta$ -Alaの濃度を1~3%まで変えて、その効果を調べた結果を表3および4に示した。アセトン抽出部の量は硬化時間の経過とともに、また、濃度の増加とともに少なくなり、3%で6日間の試料では7.3%となったがAmmの5.8%には及ばなかった。しかし、表4の分子量の結果では1~3%ともに分子量が1300以下となり、濃度の高い程、分子量に影響している結果が得られた。

#### 3.2.3 官能基の影響

アミノ酸の種類の影響を3.2.1項でみたが、アミノ酸にはアミノ基、カルボン酸基以外にも種々の官能基を含むので、鎖長を一定にして官能基をアルコール基、アミノ基、カルボン酸基、チオアルコール基と変えて実験を行った。その結果を表5および6に示した。表5ではアセトン抽出部の量は官能基により硬化反応初期から大きく影響され、アルコール基やカルボン酸基ではアセトン抽出部の量は生漆の半分にも満たなく、16時間以降は反応がゆるやかに進行している結果がえられた。また、いずれの官能基も生漆には効果がある結果が得られたが、6日間ではAmmを大き

表3  $\beta$ -アラニンの影響  
Effect of  $\beta$ -alanine

	Weight of acetone extract (%)		
	Time		
	16h	24h	6d
Kiurushi	21.8	17.1	11.7
$\beta$ -Ala			
1%	17.6	13.0	8.7
2%	15.1	12.9	9.6
3%	11.8	9.2	7.3
Amm	10.7	6.9	5.8

表4  $\beta$ -アラニンの影響  
Effect of  $\beta$ -alanine

	Mol. wt. of acetone extract		
	Time		
	16h	24h	6d
Kiurushi	1460	1610	1350
$\beta$ -Ala			
1%	1820	1430	1280
2%	1910	1590	950
3%	1510	1530	1060
Amm	1940	1500	1300

く超える結果は得られなかった。しかし、表6の分子量の結果ではいずれもあまり効果がなく、分子量1350程度であり、生漆の分子量と同程度であった。このことはアミノ酸が低級であっても両官能基を有することで効果的

に働いたものと思われる。

### 3.2.4 アルコール類の影響

3.2.3項でアルコールが特異な結果を示した<sup>3)</sup>こと、および、グリセリンが効果があることが知られていることから、表7および8では1-オクタノールを基準に二価および三価アルコールの結果を示した。表7の結果からはグリセリンが最もアセトン抽出部の量が少なく、効果があるような結果であったが、表8からも明かなように分子量はさほど小さくならず、よくても1300付近であった。グリセリンを混入した場合、漆が早く乾燥する場合に見られる縮じみが認められたことより、フィルムを作製する条件にも工夫が必要と思われる。

表5 官能基の影響

Effect of functional group

	Weight of acetone extract (%)		
	Time		
	16h	24h	6d
Kiurushi	21.8	17.1	11.7
1-Octanol	8.4	8.3	6.9
n-Octyl amine	14.6	12.5	8.5
n-Octanoic acid	9.3	9.3	5.5
1-Octane thiol	11.1	10.7	9.6
Amm	10.7	6.9	5.8

表6 官能基の影響

Effect of functional group

	Mol. wt. of acetone extract		
	Time		
	16h	24h	6d
Kiurushi	1460	1610	1350
1-Octanol	1820	1690	1350
n-Octyl amine	1990	2040	1420
n-Octanoic acid	1790	1750	1330
1-Octane thiol	1850	1770	1460
Amm	1940	1500	1300

表7 アルコール類の影響

Effect of alcohols

	Weight of acetone extract (%)		
	Time		
	16h	24h	6d
1-Octanol	13.2	11.0	7.2
Ethylene glycol	10.4	7.3	5.5
Propylene glycol	12.6	11.6	7.4
1,6-Hexane diol	14.8	12.3	7.8
Glycerol	10.5	7.8	4.9
Amm	13.1	13.3	7.0

表8 アルコール類の影響

Effect of alcohols

	Mol. wt. of acetone extract		
	Time		
	16h	24h	6d
1-Octanol	1860	1700	1350
Ethylene glycol	1650	1820	1290
Propylene glycol	1680	1730	1530
1,6-Hexane diol	1850	1590	1450
Glycerol	1790	1920	1270
Amm	1450	2110	1760

### 3.3 まとめ

生漆の硬化反応の目安として、アセトン抽出部の量およびその分子量の大小を調べる事が有効である結果を得た。また、硬化反応の促進剤としてアミノ酸類は効果があること、特に、Gly や Gly-Gly が効果的であった。その理由は明確に出来なかったが、今後、硬化促進剤を探索する上に大きなヒントになるものと思われる。なお、塗膜のアセトン抽出部のスペクトルデータには、いずれの場合にも添加物による差異は認められず、生漆の結果と同様なスペクトル変化となった。

## 引用文献・脚注

- 1) この報文を“機能性漆の開発研究 (第3報)”とする。
- 2) 前報 (第2報), 蜷川 彰, 畑 篤: “漆かぶれ予防液の調整”, *Chem. Express*, **5**, 273 (1990).
- 3) 丸山高志: “日本漆工 (日本の漆工 其の一 材料と用具)”, 日本漆工協会, 1987, pp.24-25.
- 4) 沢口悟一: “日本漆工の研究”, 美術出版社, 1972, pp. 293-311.
- 5) 日本分析化学会北海道支部編, “増補分析化学実験”, 化学同人, 1969, pp.285-330.
- 6) J. Kumanotani: “The Chemistry of Japanese Lacquer: an ideal model of coating in future”, *Fatipec XIII*, 360 (1976).
- 7) Y. Du, R. Oshima, and J. Kumanotani: “Reversed-Phase Liquid Chromato-graphic Separation and Identification of Constituents of Urushiol in the Sap of the Lac Tree, *Rhus vernicifera*”, *J. Chromatogr.*, **284**, 463 (1984).
- 8) 飽和アルカンに不飽和基が導入されることによる吸収のシフト値の加成則 (R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill 著, 荒木 竣, 益子洋一郎, 山本 修訳, “有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR, UV の併用”, 第4版, 東京化学同人, 1983, pp. 242-244) に従って計算した。
- 9) M. A. ElSohly, P. D. Adawader, C-Y. Ma, and C. E. Turner: “Separetion and Characterization of Poison Ivy and Poison Oak Urushiol Coponents”, *J. Natural Products*, **45**, 532 (1982).

## Effects of Amino Acids on the Curing Reaction of the Sap of the Lacquer Tree (Kiurushi)<sup>1)</sup>

Akira NINAGAWA and Atsushi HATA<sup>2)</sup>

(Received November 1, 1990)

### ABSTRACT

The curing reactions of the sap of the lacquer tree (kiurushi) were carried out by the addition of amino acids in the urushi dryer adjusted to relative humidity 75% at 25°C. Seven kinds of amino acids, glycyl-glycine and gelatin being soluble in kiurushi and ammonium acetate as a standard dryer material were used. The addition of glycine and glycyl-glycine resulted in an increase in the curing reaction.

### KEY WORDS

Sap of lacquer tree(kiurushi), Urushiol, Amino acid, Curing reaction

---

1) "Fine japan 3"

2) Department of Industrial Arts, Takaoka National College ;  
Futagami-machi, Takaoka, Toyama 933